



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(19)

(11)

EP 1 508 581 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.02.2005 Patentblatt 2005/08

(51) Int Cl.7: C08G 6/02, C08L 61/02,
C08L 61/24, C09D 4/06

(21) Anmeldenummer: 04103128.7

(22) Anmeldetag: 02.07.2004

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL HR LT LV MK

(30) Priorität: 22.08.2003 DE 10338562

(71) Anmelder: Degussa AG
40474 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• Glöckner, Patrick, Dr.
40885, Ratingen (DE)
• Mindach, Lutz, Dr.
45770, Marl (DE)

(54) Strahlenhärtbare Harze auf Basis von Keton- und/oder Harnstoff-Aldehydharzen und ein
Verfahren zu ihrer Herstellung

(57) Die Erfindung betrifft strahlenhärtbare Harze auf Basis von Keton- und/oder Harnstoff-Aldehydharzen sowie
ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

› 1 508 581 A1

BEST AVAILABLE COPY

off-Aldehydharze B) durch weitere Acrylate zu ersetzen. Dabei können Keton-Aldehydharzen polymerisiert werden können, die dann erst mit "n" Keton-Aldehydharzen und/oder weiter noch besser eingestellt werden. Dazu der Keton-Aldehydharze können sich alle Ketone, insbesondere 2-Ketone, Cyclopentanon, Cyclododecanon und Cyclooctanon, Cyclohexanon die insgesamt 1 bis 8 Kohlenstoffatome können 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und

als geeignet genannten Ketone, in Aldehydharze auf Basis der Ketone Annon und Heptanon allein oder in Mischungen verwendet.

nen sich prinzipiell unverzweigte oder oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehydsynthesen als geeignet genannten Mischungen verwendet.

-%ige wässrige oder alkoholische (z. iehys wie z. B. auch die Verwendung de, wie z. B. Benzaldehyd, können in

ponente A) Acetophenon, Cyclohexan-1-in oder in Mischung und Formaldehyd

/1 776 beschrieben:
ng eines Harnstoffes der allgemeinen

(i)

dis 3 steht, mit 1,9 ($n + 1$) bis 2,2 ($n + 1$)

(ii)

cylarylreste) mit jeweils bis zu 20 Kohlen-

lenhärtbare Harze auf Basis von Keton- und Harnstoff-Aldehydharzen sowie ein tungsstoffe haben innerhalb der letzten Jahre zunehmend an Bedeutung gewonnen organischen Verbindungen (VOC) dieser Systeme gering ist.

nen sind im Beschichtungsstoff relativ niedermolekular und deshalb niedrigviskoser Lösemittel verzichtet werden kann. Dauerhafte Beschichtungen werden aus Beschichtungsstoffes ein hochmolekulares, polymeres Netzwerk durch z. B. en gebildet wird.

n in Beschichtungsstoffen z. B. als Additivharze eingesetzt, um bestimmte Eigenschaftigkeit, Glanz, Härte oder Kratzfestigkeit zu verbessern. Wegen ihres relativ gebliebene Keton-Aldehydharze eine geringe Schmelz- und Lösungsviskosität und u.a. als filmbildende Funktionsfüllstoffe.

n-Aldehydharze über Hydroxygruppen und können daher nur mit z. B. Polyisobutylene. Diese Vernetzungsreaktionen werden üblicherweise thermisch eingeleitet

tzungsreaktionen nach kationischen und/oder radikalischen Reaktionsmechanismen geeignet.

hydharze üblicherweise in strahlenhärtbaren Beschichtungsstoff-Systemen z. zende Zusatzkomponente eingesetzt.

sitzen oft wegen der unvernetzten Harz-Anteile eine geringere Widerstandsfähigkeit oder Lösemitteln.

EP 736 074, DE 28 47 796, DD 24 0318, DE 24 38 724, JP 09143396 beschreibt d- und Ketonharzen, z. B. Cyclohexanon-Formaldehydharzen in strahlenhärtmetzungsreaktionen dieser Harze sind nicht beschrieben.

Verwendung von nicht strahlungshärtbaren Harzen aus Harnstoff(derivaten), entente im Gemisch mit strahlungshärtbaren Harzen.

ungshärtende Druckfarben aus filmbildenden Harzen, Keton und Keton-Formaldehydkomponenten wie polyfunktionellen Acrylatestern, mehrwertiger Alkohole. Eine strahleninduzierte Vernetzungsreaktion der modifizierten Keton-Aldehydharze von ungesättigten Fettsäuren eintreten kann: Es ist jedoch bekannt, dass wünschten Vergilbungen neigen.

erwendung nicht-strahlungshärtbarer Keton-Formaldehyd-Harze als filmbildende Tinten.

dung war es, Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze derart härtbare Harze resultieren, die verseifungsstabil und widerstandsfähig sind es besitzen.

ese Aufgabe gelöst werden, in dem Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Harze ungesättigten Gruppierungen versehen wurden.

Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze, die über ethylenisch Gegenwart geeigneter Verbindungen wie z. B. Photoinitiatoren gegebenenfalls durch z. B. UV-Licht induziert in ein polymeres Netzwerk umgekehrt ethylenisch ungesättigter Gruppen, eine hohe bis sehr hohe Härte und

strahlenhärtbare Harze, im wesentlichen enthaltend

und/oder

arz und

te mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung mit gleichzeitig einer B) reaktive Gruppierung aufweist.

tbare Harze, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von

rz, und/oder

lharz, mit

te mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig eine reaktive Gruppierung aufweist.

dann mit Komponente C) polymeranalog umgesetzt werden. Im Gegensatz zu den "reinen" Keton-Aldehydharzen und/oder Harnstoff-Aldehydharzen können hierdurch Eigenschaften wie z. B. Flexibilität, Härte noch besser eingestellt werden. Die weiteren hydroxyfunktionellen Polymere besitzen in der Regel Molekulargewichte Mn zwischen 200 und 10 000 g/mol, bevorzugt zwischen 300 und 5 000 g/mol.

5 [0037] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von strahlenhärtbaren Harzen durch polymeranaloge Umsetzung von

A) Keton-Aldehydharzen, und/oder

B) Harnstoff-Aldehydharzen, mit

10 C) Verbindungen, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweisen gegebenenfalls unter Verwendung weiterer hydroxyfunktioneller Polymere.

[0038] Die Herstellung der erfindungszugrundeliegenden Harze erfolgt in der Schmelze oder in Lösung eines geeigneten, organischen Lösemittels der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze. Das organische Lösemittel kann dabei gegebenenfalls ebenfalls über ungesättigte Gruppierungen verfügen und wirkt dann direkt als Reaktivverdünner in der späteren Anwendung.

15 [0039] Hierzu wird in einer bevorzugten Ausführungsform I

zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten, Katalysators, zugegeben.

20 [0040] Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150°C, bevorzugt zwischen 50 und 140°C bewährt.

25 [0041] Das gegebenenfalls enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes erhalten wird.

[0042] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze - bezogen auf M_n - mit 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

30 [0043] In einer bevorzugten Ausführungsform II

wird zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer, wie z. B. Polyether, Polyester und/oder Polyacrylat die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zugegeben.

35 [0044] Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C bewährt.

[0045] Das gegebenenfalls enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes erhalten wird.

[0046] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze und/oder zusätzlicher Polymere - bezogen auf M_n - mit 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

40 [0047] In einer bevorzugten Ausführungsform III

wird zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer, wie z. B. Polyether, Polyester und/oder Polyacrylat ein di- und/oder trifunktionelles Isocyanat gegeben und ein hydroxyfunktionelles Präaddukt hergestellt. Erst dann wird die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zugegeben.

45 [0048] Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C bewährt.

[0049] Das gegebenenfalls enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes erhalten wird.

50 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze und/oder zusätzlicher Polymere - bezogen auf M_n - mit 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

[0050] In Gegenwart geeigneter Photoinitiatoren, gegebenenfalls in Anwesenheit geeigneter Photosensibilisatoren lassen sich diese Harze durch Bestrahlung in polymere, unlösliche Netzwerke überführen, die, je nach Gehalt ethylenisch ungesättigter Gruppen, Elastomere bis Duroplaste ergeben.

55 [0051] Das folgende Beispiel soll die Erfindung weiter erläutern aber nicht ihren Anwendungsbereich beschränken:

Beispiel 1:

[0052] Die Synthese erfolgt, indem 1 mol eines wasserfreien Cyclohexanon-Formaldehydharzes (Wassergehalt < 0,2 Gew.-%, OHZ = 105 mg KOH/g (Acetanhydridmethode), Mn ~ 650 g/mol, gegen Polystyrol) mit 1,2 mol eines Umsetzungsproduktes aus IPDI und Hydroxyethylacrylat im Verhältnis 1: 1 in Anwesenheit von 0,2 % (auf Harz) 2,6-Bis (tertbutyl)-4-methylphenol (Ralox BHT, Degussa AG) und 0,1 % (auf Harz) Dibutylzinndilaurat 65 %ig in Methoxypropylacetat in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermofühler in Stickstoffatmosphäre solange bei 80 °C zur Reaktion gebracht werden, bis eine NCO-Zahl unter 0,1 erreicht wird. Die erhaltende helle, klare Lösung besitzt eine dynamische Viskosität von 11,5 Pa.s.

[0053] Die Harzlösung wurde mit Darocur 1173 (Ciba Specialty Chemicals, 1,5 % bez. auf Festharz) versehen, auf eine Glasplatte aufgetragen und das Lösemittel bei erhöhter Temperatur (30 min, 80 °C) verdampft. Dann wurden die Filme mittels UV-Licht (Quecksilber-Mitteldruck-Lampe, 70 W / optischer Filter 350 nm) ca. 12 sec. lang ausgehärtet. Die zuvor löslichen Filme sind nicht mehr löslich in Methylthioketon.

15

Patentansprüche**1. Strahlenhärtbare Harze, im wesentlichen enthaltend**

- 20 A) mindestens ein Keton-Aldehydharz
und/oder
- B) mindestens ein Harnstoff-Aldehydharz
und
- 25 C) mindestens eine Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung mit gleichzeitig mindestens einer gegenüber A) und/oder B) reaktive Gruppierung aufweist.

2. Strahlenhärtbare Harze, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von

- 30 A) mindestens einem Keton-Aldehydharz,
und/oder
- B) mindestens einem Harnstoff-Aldehydharz,
mit
- 35 C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist.

**3. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 1 oder 2,
erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von**

- 40 A) mindestens einem Keton-Aldehydharz,
und/oder
- B) mindestens einem Harnstoff-Aldehydharz,
mit
- 45 C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist

45 und mindestens einem weiteren hydroxylfunktionalisierten Polymer.

4. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

50 das Polyether, Polyester und/oder Polyacrylat eingesetzt werden.

5. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 3 oder 4,

wobei Mischungen der weiteren Polymere mit den Keton-Aldehydharzen A) und/oder Harnstoff-Aldehydharzen B) polymeranalog mit Komponente C) umgesetzt werden.

55 6. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 3 bis 5,

wobei zunächst Addukte aus den Keton-Aldehydharzen A) und/oder Harnstoff-Aldehydharzen B) mit den weiteren Polymeren unter Verwendung geeigneter Diund/oder Triisocyanaten hergestellt werden, die erst dann mit Kom-

ponente C) polymeranalog umgesetzt werden.

7. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass C-H-acide Ketone in der Komponente A) eingesetzt werden.

8. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in den Keton-Aldehydharzen der Komponente A), Ketone ausgewählt aus Aceton, Acetophenon, Methylethyketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Methylisobutylketon, Cyclopantan, Cyclododecanon, Mischungen aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylcyclopantan, Cycloheptanon, Cyclooctanon, Cyclohexanon als Ausgangsbindungen allein oder in Mischungen eingesetzt werden.

9. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in den Keton-Aldehydharzen der Komponente A) alkylsubstituierte Cyclohexanone mit einem oder mehreren Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, einzeln oder in Mischung eingesetzt werden.

10. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 9.

dadurch gekennzeichnet,
dass in den Keton-Aldehydharzen der Komponente A) 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-sek.-Butylcyclohexanon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon eingesetzt werden.

11. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,
dass Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon und Heptanon allein oder in Mischung in der Komponente A) eingesetzt werden.

12. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,
dass als Aldehyd-Komponente der Keton-Aldehydharze in Komponente A) Formaldehyd, Acetaldehyd, n-Butyraldehyd und/oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd, Dodecanal allein oder in Mischungen eingesetzt werden.

13. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 12,

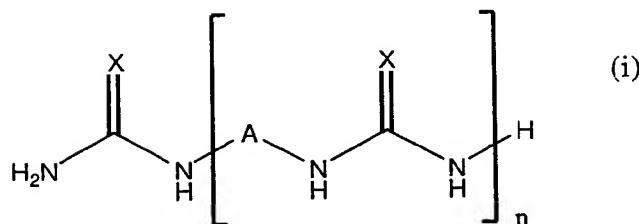
dadurch gekennzeichnet,
dass als Aldehyd-Komponente der Keton-Aldehydharze in Komponente A) Formaldehyd und/oder para-Formaldehyd und/oder Trioxan eingesetzt werden.

14. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 1, 2 oder 3,

dadurch gekennzeichnet,
dass Harze aus Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon, Heptanon allein oder in Mischung und Formaldehyd (Komponente A) eingesetzt werden.

15. Strahlenhärtbare Harze nach einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente B) Harnstoff-Aldehydharze, hergestellt unter Verwendung eines Harnstoffes der allgemeinen Formel (I)

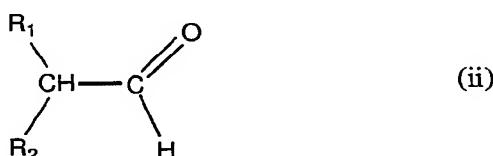


10

in der X Sauerstoff oder Schwefel, A einen Alkylenrest bedeuten und n für 0 bis 3 steht, mit 1,9 (n + 1) bis 2,2 (n + 1) mol eines Aldehyds der allgemeinen Formel (ii)

15

20



in der R₁ und R₂ für Kohlenwasserstoffreste mit jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen stehen
und/oder
Formaldehyd, eingesetzt werden.

25

16. Strahlenhärtbare Harze nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente B) Harnstoff-Aldehydharze hergestellt unter Verwendung von Harnstoff und Thioharnstoff,
30 Methylendiharnstoff, Ethyldiharnstoff, Tetramethylendiharnstoff und/oder Hexamethylendiharnstoff oder deren Gemische eingesetzt werden.
17. Strahlenhärtbare Harze nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
35 dass als Komponente B) Harnstoff-Aldehydharze hergestellt unter Verwendung von Isobutyraldehyd, Formaldehyd, 2-Methylpentanal, 2-Ethylhexanal und 2-Phenylpropanal oder deren Gemische eingesetzt werden.
18. Strahlenhärtbare Harze nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
40 dass als Komponente B) Harnstoff-Aldehydharze hergestellt unter Verwendung von Harnstoff, Isobutyraldehyd und Formaldehyd eingesetzt werden.
19. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
45 dass als Komponente C) Maleinsäure eingesetzt wird.
20. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
50 dass als Komponente C) (Meth)acrylsäure und/oder Derivate eingesetzt werden.
21. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 20,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) (Meth)acryloylchlorid, Glycidyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure und/oder deren niedermolekularen Alkylester und/oder Anhydride allein oder in Mischung eingesetzt werden.
- 55 22. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) Isocyanate, die über eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung verfügen, bevorzugt

EP 1 508 581 A1

(Meth)acryloylisocyanat, α,α -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat, (Meth)acrylalkylisocyanat mit Alkylspacern, die über 1 bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, bevorzugt Methacrylalkylisocyanat, Methacrylbutylisocyanat, eingesetzt werden.

30. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein Katalysator eingesetzt wird.
- 5 31. Verfahren nach Anspruch 28 bis 30,
dadurch gekennzeichnet,
dass in der Schmelze oder in einem Lösemittel umgesetzt wird.
- 10 32. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche 28 bis 31,
dadurch gekennzeichnet,
dass Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 27 eingesetzt werden.
- 15 33. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 28 bis 32,
dadurch gekennzeichnet,
dass zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zugegeben wird.
- 20 34. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 28 bis 32,
dadurch gekennzeichnet,
dass zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer, die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zugegeben wird.
- 25 35. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 28 bis 32,
dadurch gekennzeichnet,
dass zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer, ein di- und/oder trifunktionelles Isocyanat gegeben und ein hydroxyfunktionelles Präaddukt hergestellt wird und anschließend die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zugegeben wird.
- 30 36. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 28 bis 35,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C, umgesetzt wird.
- 35 37. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 28 bis 32,
dadurch gekennzeichnet,
dass Polyester, Polyester und/oder Polyacrylat als hydroxyfunktionalisierte Polymere eingesetzt werden.

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 04 10 3128

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)						
X,D	DE 24 38 724 B (HUBER FA MICHAEL MUENCHEN) 10. Juli 1975 (1975-07-10) * Spalte 2, Zeilen 64-68; Ansprüche 1,2; Beispiele 1-7 *	1,7-14	C08G6/02 C08L61/02 C08L61/24 C09D4/06						
X	DE 43 44 125 A (BASF LACKE & FARBEN) 29. Juni 1995 (1995-06-29) * Anspruch 1; Beispiel 1 *	1,7-14							
X,D	EP 0 902 065 A (BASF AG) 17. März 1999 (1999-03-17) * Anspruch 1; Beispiele 1,2,1a *	1,7-18							
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)						
			C08G C08L C09D						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 33%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>München</td> <td>28. Oktober 2004</td> <td>Hoffmann, K</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	München	28. Oktober 2004	Hoffmann, K
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
München	28. Oktober 2004	Hoffmann, K							

ANHANG ZUM-EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 04 10 3128

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-10-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2438724	B	10-07-1975	DE	2438724 B1	10-07-1975
DE 4344125	A	29-06-1995	DE	4344125 A1	29-06-1995
			AT	162842 T	15-02-1998
			BR	9408389 A	19-08-1997
			DE	59405195 D1	05-03-1998
			DK	736074 T3	21-09-1998
			WO	9517476 A1	29-06-1995
			EP	0736074 A1	09-10-1996
			ES	2114730 T3	01-06-1998
			JP	9506916 T	08-07-1997
			US	5739214 A	14-04-1998
EP 0902065	A	17-03-1999	DE	19739620 A1	11-03-1999
			DE	59808233 D1	12-06-2003
			EP	0902065 A1	17-03-1999
			JP	11166102 A	22-06-1999
			US	6096797 A	01-08-2000